

Bibliographic Information

2-(4-pyridyl)pyrimidines, a process for their preparation for use as agrochemical fungicides. Hoffmann, Michael G.; Braun, Peter; Sachse, Burkhard; Wicke, Heinrich. (Hoechst A.-G., Germany). Ger. Offen. (1992), 18 pp. CODEN: GWXXBX DE 4034762 A1 19920507 Patent written in German. Application: DE 90-4034762 19901102. Priority: . CAN 117:111643 AN 1992:511643 CAPLUS (Copyright (C) 2006 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

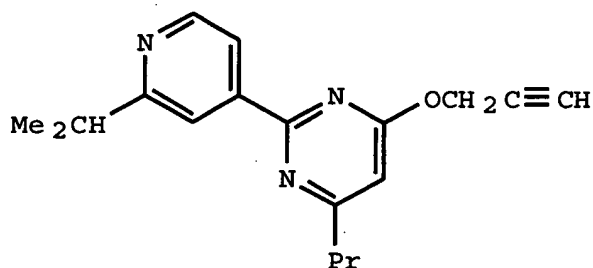
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 4034762	A1	19920507	DE 1990-4034762	19901102

Priority Application

DE 1990-4034762	19901102
-----------------	----------

Abstract

Certain 2-(4-pyridyl)pyrimidine derivs. are claimed. A process for their prepn. comprises the condensation of 1,3-diketones or β -keto esters or malonate derivs. with (4-pyridyl)amidine derivs. Agrochem. fungicides contg. said 2-(4-pyridyl)pyrimidines are claimed. Propargyl alc. (0.6 g) in THF was treated with NaH and 2-(2-isopropyl-4-pyridyl)-4-chloro-6-propylpyrimidine (2.33 g) to give 2-(2-isopropyl-4-pyridyl)-4-(propargyloxy)-6-propylpyrimidine (I) in 73.5% yield. I had fungicidal activity against *Leptosphaeria nodorum* on wheat.



I

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 34 762 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 34 762.1
㉑ Anmeldetag: 2. 11. 90
㉒ Offenlegungstag: 7. 5. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
C 07 D 401/04
C 07 D 401/14
C 07 D 521/00
A 01 N 43/54
// (C07D 401/04,
213:24,239:28) (C07D
401/14,213:24,
239:28,227:04,247:00)

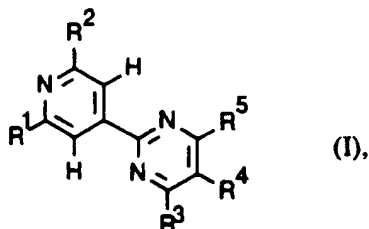
DE 40 34 762 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Hoffmann, Michael G., Dr., 6238 Hofheim, DE; Braun,
Peter, Dr., 6500 Mainz, DE; Sachse, Burkhard, Dr.,
6233 Kelkheim, DE; Wicke, Heinrich, Dr., 6239
Eppstein, DE

㉖ Pyridylpyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Fungizide

㉗ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 2-(4-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate der Formel I



worin

R¹, R² = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, ggf. subst. Phenylalkyl, Phenyl, Phenoxyalkyl, Phenylmercaptoalkyl; Halogen, Haloalkyl, Alkoxy, Haloalkoxy, R³, R⁵ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, ggf. subst. Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl; Haloalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Halogen, Alkenyl, Alkynyl, ggf. subst. Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkoxy oder Phenylalkylthio; Alkylalkoxy, Alkenylalkoxy, Alkylalkylthio, Alkenylalkylthio, Alkylsulfonyl, Hydroxyalkyl, NR⁶R⁷, worin R⁶, R⁷ = unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Formyl, ggf. subst. Phenyl, Phenylalkyl, oder beide Reste R⁶ und R⁷ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen

Heteroatomen,

R⁴ = Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Phenylalkyl und

Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten,

sowie deren Säureadditionssalze, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Fungizide.

DE 40 34 762 A 1

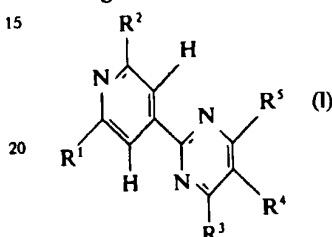
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyridylpyrimidin-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Fungizide.

2-(2-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate sind bereits als fungizid wirksame Verbindungen bekannt (vgl. EP-A 2 70 362, EP-A 2 59 139, EP-A 2 34 104). Die Wirkungsbreite und insbesondere die Wirkungsstärke bei niedrigen Aufwandmengen sind jedoch nicht immer befriedigend.

Überraschenderweise wurden neue Pyridylpyrimidin-Derivate mit vorteilhaften Wirkungen bei der Bekämpfung eines breiten Spektrums phytopathogener Pilze gefunden, bei denen sich der 2-Pyrimidylrest nicht an der 2- sondern an der 4-Position des Pyridinringes befindet. Für diesen speziellen Strukturtyp wurde bislang noch keine fungizide Wirkung beschrieben, obwohl diese Verbindungsklasse literaturbekannt ist (vgl. G. Y. Leshar, B. Singh, Z. E. Mieleus; J. Med. Chem., Bd. 25 [1982], 7, 847—842; D. J. Brown, W. B. Cowden; Aust. J. Chem., Bd. 35 [1982], 6, 1203—1207).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue 2-(4-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate der Formel I



worin

R^1, R^2 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylthio-(C₁—C₄)alkyl, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl, Phenoxy-(C₁—C₄)alkyl, Phenylmercapto-(C₁—C₄)alkyl, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Haloalkyl oder (C₁—C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, Halogen, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₆)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkoxy,

R^3, R^5 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl-(C₁—C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Cycloalkylteil bis zu dreifach durch (C₁—C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₁₂)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)Alkylthio-(C₁—C₄)alkyl, Halogen, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkoxy oder Phenyl-(C₁—C₄)alkylthio, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkyl oder (C₁—C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, Alkyl-(C₁—C₄)alkoxy, Alkenyl-(C₁—C₄)alkoxy, Alkyl-(C₁—C₄)alkylthio, Alkenyl-(C₁—C₄)alkylthio, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, Hydroxyalkyl, NR⁶R⁷, worin

R^6, R^7 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, (C₃—C₆)Alkenyl, (C₃—C₆)Alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl-(C₁—C₄)alkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy, (C₁—C₄)Haloalkyl, (C₁—C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

R^6, R^7 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen,

R^4 = Wasserstoff, Halogen, (C₁—C₄)Alkyl, (C₃—C₆)Alkenyl, (C₃—C₆)Alkyl, Phenyl-(C₁—C₃)Alkyl und Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten,

sowie deren Säureadditionssalze.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I sind solche, worin

R^1, R^2 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₂)alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, Phenoxy-(C₁—C₂)alkyl, Halogen, (C₁—C₃)Haloalkyl, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl,

R^3, R^5 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl-(C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₄)alkyl, (C₁—C₁₂)Alkoxy, (C₁—C₄)Alkylthio, (C₁—C₄)Alkoxy-(C₁—C₄)alkyl, Chlor, (C₂—C₆)Alkenyl, (C₂—C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl, Phenyl-(C₁—C₃)alkoxy, Alkyl-(C₁—C₄)alkoxy, Alkenyl-(C₁—C₄)alkoxy, Alkyl-(C₁—C₄)alkylthio, Alkenyl-(C₁—C₄)alkylthio, (C₁—C₄)Alkylsulfonyl, Hydroxyalkyl,

NR⁶R⁷, worin

R^6, R^7 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁—C₆)Alkyl, (C₃—C₆)Alkenyl, (C₃—C₆)Alkyl, (C₃—C₇)Cycloalkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)alkyl bedeuten, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁—C₄)Alkyl, (C₁—C₄)Alkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

R^6, R^7 stehen zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind für einen 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus mit ein oder zwei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, insbesondere Stickstoff und Sauerstoff, sowie deren Säureadditionssalze.

Dabei können die Alkyl, Alkenyl- oder Alkylreste sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Halogen

bedeutet F, Cl, Br und J. Die Vorsilbe "Halo" in der Bezeichnung eines Substituenten bedeutet, daß dieser Substituent einfach oder mehrfach bei gleicher oder verschiedener Bedeutung auftreten kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch verschiedene Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Die neuen Pyrimidin-Derivate der Formel I können nach den folgenden Methoden dargestellt werden:

Gemäß Schema 1 kann man aus 4-Cyanopyridin-Derivaten die Amidine der Formel II, worin R^1 und R^2 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, herstellen (vgl. C. Ferri, Reaktionen der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, Seiten 565—568). Diese liefern bei der Cyclokondensation mit β -Ketoestern der Formel IV, worin R^3 und R^4 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, die entsprechenden Hydroxypyrimidine der Formel VI (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, 1984, Vol. 3, S. 113). Setzt man anstelle der β -Ketoester β -Diketone der Formel III, worin R^3 , R^4 und R^5 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, bei der Cyclokondensationsreaktion ein, erhält man direkt die gewünschten Pyridylpyrimidin-Derivate der Formel I, wobei die Reste R^3 und R^5 über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit dem Pyrimidinring verknüpft sind (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press 1984, Vol. 3, S. 112). Aus den Hydroxypyrimidinen der Formel VI kann man mit den gängigen Halogenierungsmitteln, wie Thionylchlorid, Phosgen, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxybromid oder Phosphortribromid die Halogenpyrimidine der Formel VII herstellen. In analoger Weise erhält man aus den 3,5-Bishydroxypyrimidinen der Formel VIII mit den obengenannten Halogenierungsmitteln die entsprechenden 3,5-Bishalogenpyrimidine der Formel IX, welche nach den im Prinzip gleichen Verfahren umgesetzt werden können, wie weiter unten für die Monohalogenpyrimidin-Derivate der Formel VII beschrieben ist. Die 3,5-Bishydroxyverbindung der Formel VIII kann man aus den Amidinen der Formel II durch Cyclokondensationsreaktionen mit Malonestern der Formel V, worin R^4 die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, herstellen (vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press 1984, Vol. 3, S. 113). In Gegenwart von Basen liefern die Halogenpyrimidine der Formel VII mit Hydroxyverbindungen, Thiolen und mit primären bzw. sekundären Aminen (R^5H) die entsprechenden Pyridylpyrimidine der Formel I (Reaktionsweg A; vgl. A. R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press 1984, Vol. 3, S. 98—104). Verbindungen der Formel I, bei denen der Rest R^5 mit der Pyridylpyrimidineinheit über eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung verknüpft ist, kann man aus den Halogenpyrimidinen der Formel VII durch Umsetzungen mit geeigneten Grignardverbindungen (R^5MgX) in Gegenwart von Nickelkatalysatoren herstellen (Reaktionsweg B; vgl. H. Yamanaka et al., Chem. Pharm. Bull, Bd. 26, 2160—2166 [1978]).

Schema 1

5

10

15

20

25

30

35

40

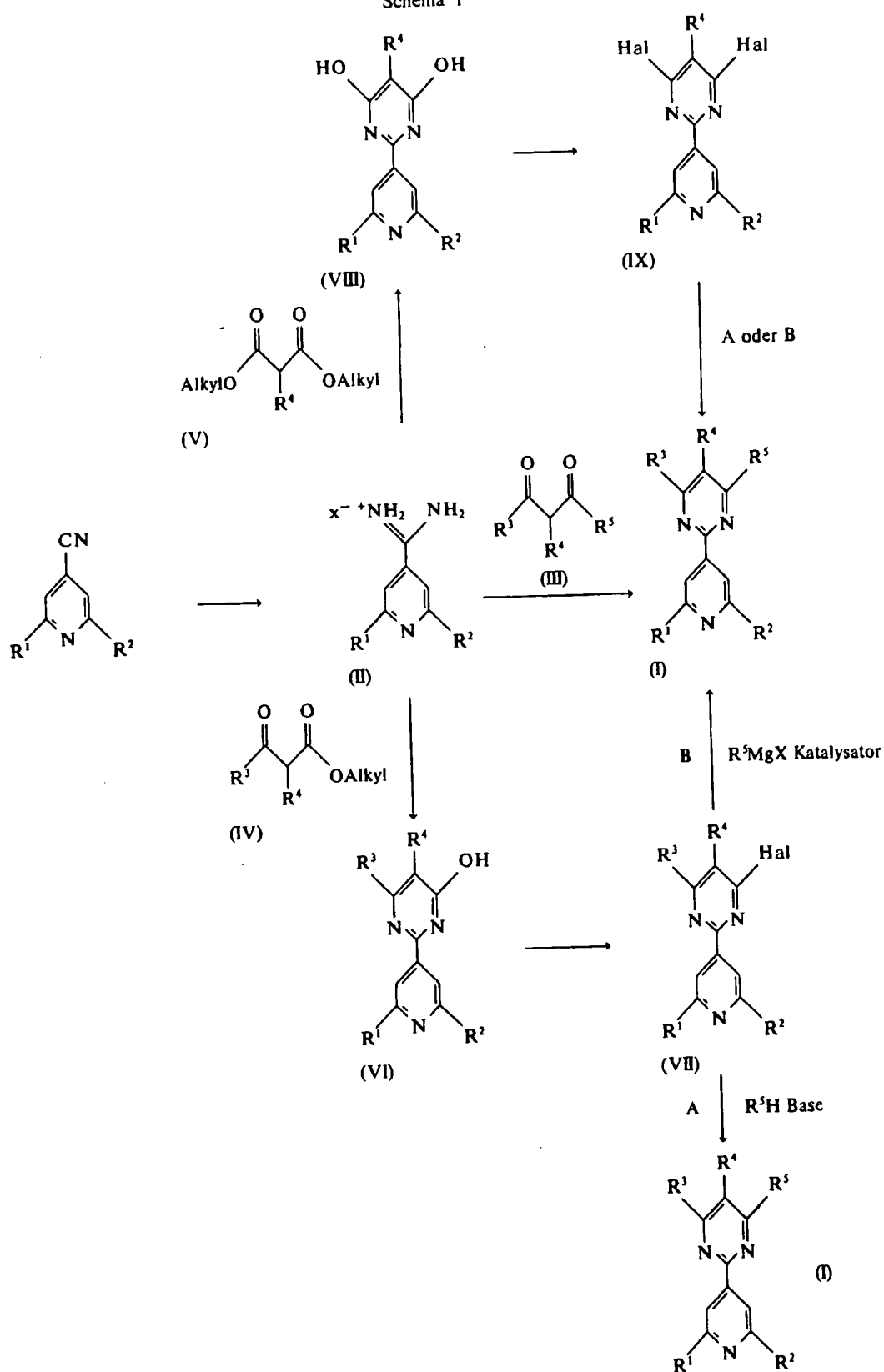
45

50

55

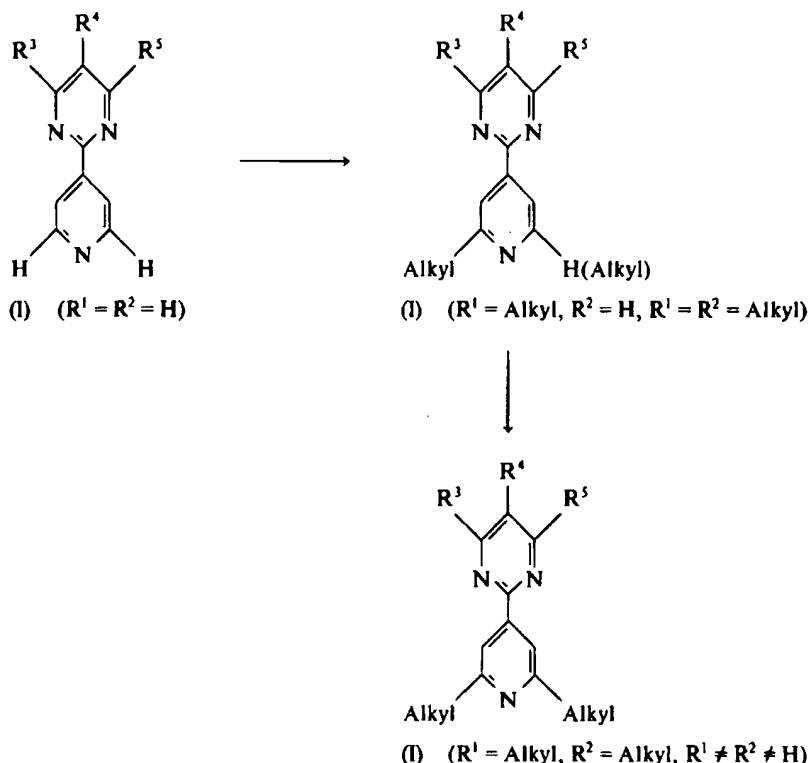
60

65



Gemäß Schema 2 kann man bei den 4-Pyridylpyrimidin-Derivaten der Formel I, worin R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten, über eine Minisci-Reaktion in die 2-Position des Pyrimidinringes einen Alkylrest einführen. In manchen Fällen erhält man bei diesen Umsetzungen auch bisalkylierte Verbindungen der Formel I, worin die Reste R^1 und R^2 identisch sind. Aus den monoalkylierten Pyridylpyrimidinen der Formel I kann man in einer weiteren Minisci-Reaktion einen zweiten von R^1 unterschiedlichen Alkylrest einführen (vgl. F. Minisci, *Synthesis*, 1973, 1-24).

Schema 2



Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine hervorragende fungizide Wirkung aus. Bereits in das pflanzliche Gewebe eingedrungene pilzliche Krankheitserreger lassen sich erfolgreich kurativ bekämpfen. Dies ist besonders wichtig und vorteilhaft bei solchen Pilzkrankheiten, die nach eingetretener Infektion mit den sonst üblichen Fungiziden nicht mehr wirksam bekämpft werden können. Das Wirkungsspektrum der beanspruchten Verbindungen erfaßt eine Vielzahl verschiedener wirtschaftlich bedeutender, phytopathogener Pilze, wie z. B. *Piricularia oryzae*, *Venturia inaequalis*, *Cercospora beticola*, echte Mehltauarten, *Fusarium*-arten, *Plasmopora viticola*, verschiedene Rostpilze und *Pseudocercospora herpotrichoides*. Besonders gut werden Benzimidazol- und Dicarboximid-sensible und -resistente *Botrytis cinerea*-Stämme erfaßt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich daneben auch für den Einsatz in technischen Bereichen, beispielsweise als Holzschutzmittel, als Konservierungsmittel in Anstrichfarben, in Kühlschmiermittel für die Metallbearbeitung oder als Konservierungsmittel in Bohr- und Schneidölen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 1 bis 95 Gew.-%.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von wasserdispergierbaren Granulaten (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Kühler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München, 4. Aufl., 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 2nd Ed., 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed., 1979, G. Goodwin Ltd., London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carrier", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y., 1950;

McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y., 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart, 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag, München, 4. Aufl., 1986.

5 Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsäures Natrium enthalten. Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden:

15 Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Poryphillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

25 In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

35 Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

40 Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,005 und 10,0 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,01 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen entweder allein oder in Kombination mit weiteren, literaturbekannten Fungiziden angewendet werden.

Als literaturbekannte Fungizide, die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I kombiniert werden können, sind z. B. folgende Produkte zu nennen:

45 Imazalil, Prochloraz, Fenapanil, SSF 105, Triflumizol, PP 969 Flutriafof, BAY-MEB 6401, Propiconazol, Etaconazol, Diclobutrazol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Tebuconazol, Fluotrimazol, Tridemorph, Dodemorph, Fenpropimorph, Falimorph, S-32165, Chlorbenzthiazole, Parinol, Butiobat, Fenpropidin, Triforine, Fenarimol, Nuarimol, Triarimol, Ethirimol, Dimethirimol, Bupirimate, Rabenzazole, Tricyclazole, Fluobenzimine, Pyroxyfur, NK-483, PP-389, Pyroquilon, Hymexazole, Fenitropan, UHF-8227, Cymoxanil, Dichlofuanid, Captafol, Captan, 50 Folpet, Tolyfluamid, Chlorothalonil, Etridiazol, Iprodione, Procymidon, Vinclozol, Metomeclan, Myclozolin, Dichlozolinat, Fluorimide, Drazoxolan, Chinomethionate, Dimethomorph, Nitrothalisopropyl, Dithianon, Dinocap, Binapacryl, Fentinacetate, Fentinhydroxide, Carboxin, Oxycarboxin, Pyracarolid, Methfuroxam, Fenfuram, Furmecyclos, Benodanil, Mebenil, Mepronil, Flutalanil, Fuberidazole, Thiabendazole, Carbendazim, Benomyl, Flusilazole, Metalaxyl, Pyrifenox, Furalaxyl, Methasulfocarb, Probenazole, Oxadixyl, Diniconazole, Cyprofuran, 55 Fenpiclonil, Hexaconazole, Difluconazole, Iprobenfos, Edifenfos, Diethofencarb, Thiophanate, Thiophanatemet, hyl, CGD-95340 F, IKF-1216, Mancozeb, Maneb, Zineb, Nabam, Thiram, Probineb, Prothiocarb, Propamocarb, Dodine, Guazatine, Dicloran, Quintozene, Chloroneb, Tecnazene, Biphenyl, Anilazine, 2-Phenylphenol, Kupferverbindungen wie Cu-oxychlorid, Oxine-Cu, Cu-oxide, Schwefel, Fosethylaluminium, Natrium-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-dodecylsulfat, Natrium-G13/G15-alkoholethersulfonat, Natrium-cetostearylphosphatester, 60 Dioctyl-natriumsulfosuccinat, Natrium-isopropyl-naphthalinsulfonat, Natrium-mehylenbisnaphthalinsulfonat, Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Salze von langkettigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, Alkyl-propylenamine, Lauryl-pyridinium-bromid, ethoxilierte quaternierte Fettamine, Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid und 1-Hydroxyethyl-2-alkyl-imidazolin.

65 Die obengenannten Kombinationspartner stellen bekannte Wirkstoffe dar, die zum großen Teil in C. R. Worthing, S. B. Walker, The Pesticide Manual, 7. Auflage (1983), British Crop Protection Council, beschrieben sind.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe, insbesondere die der aufgeführten Beispiele, in

ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a. Bevorzugte Mischungspartner sind:

1. aus der Gruppe der Phosphorsäureester

Azinphos-ethyl, Azinphosmethyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl,S-propyl)phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Ethoprophos, Etrifos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalon, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos, Trichlorphon.

2. aus der Gruppe der Carbamate

Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamate), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb.

3. aus der Gruppe der Carbonsäureester

Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)-cyclopropanecarbonsäure-(alpha-cyano-3-phenyl-2-methyl-benzyl)ester (FMC 54800), Fenprothrin, Fenfluthrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin, Tralomethrin.

4. aus der Gruppe der Formamidine

Amitraz, Chlordimeform.

5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen

Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatinoxid.

6. Sonstige

Abamektin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacyl, Bromopropylate, Buprofecin, Camphechlor, Cartap, Chlorbenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Chlofentezine, Cyclopropanecarbonsäure (2-naphthylmethyl)-ester (Ro 12-0470), Cyromacin, DDT, Dicofof, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluoroethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluor-benzamide (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,2-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylydine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Fenoxycarb, Fenthioncarb, Flubenzimine, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AG 217 300) Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,3-thiazinan-3-yl-carbamaldehyde (WL 108 477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thicyclam, Triflumarol, Kernpolyeder- und Granuloseviren.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren, die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,001 und 1 Gew.-% liegen. Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weisen.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

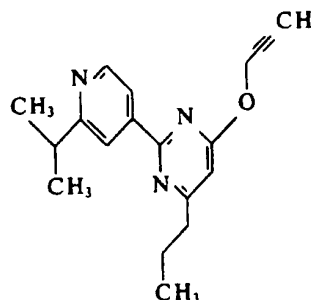
A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 40 Gew.-Teile Wirkstoff mit 7 Gew.-Teilen eines Sulfobernsteinsäurehalbesters, 2 Gew.-Teilen eines Ligninsulfonsäure-Natriumsalzes und 51 Gew.-Teilen Wasser mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.
- e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand. Zweckmäßigerweise verwendet man eine Suspension des Spritzpulvers aus Beispiel b) mit einem Feststoffanteil von 30 und spritzt diese auf die Oberfläche eines Attapulgitgranulats, trocknet und vermischt innig. Dabei beträgt der Gewichtsanteil des Spritzpulvers ca. 5 und der des inerten Trägermaterials ca. 95% des fertigen Granulats.

B. Chemische Beispiele

Beispiel 12

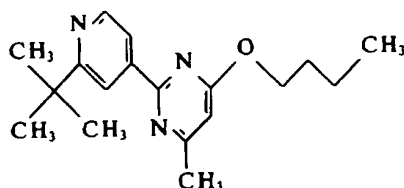
2-(4-(2-Isopropylpyridyl))-4-propargyloxy-6-propyl-pyrimidin



Zu einer Lösung von 0,6 g (10 mmol) Propargylalkohol in 10 ml abs. THF gibt man 0,3 g (10 mmol) NaH (80%ige Dispersion in Mineralöl) und rührt diese Mischung 30 min bei Raumtemperatur. Danach läßt man eine Lösung von 2,33 g (8,3 mmol) 2-(4-(2-Isopropylpyridyl))-4-chlor-6-propyl-pyrimidin in 10 ml abs. THF einfließen und rührt 5 h bei Raumtemperatur. Vor der Aufarbeitung erhitzt man das Reaktionsgemisch für ca. 30 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige NaH mit Methanol zerstört, das Reaktionsgemisch auf ca. 50 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 7/3). Man erhält 1,8 g (73,5%) Produkt als farblose Kristalle. Fp.: 47°C–49°C. DC: Heptan/Essigester = 7/3, R_f = 0,4. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 8,67, 8,17, 8,08 (3dd, 3H, Pyridinring), 6,60 (s, 1H, Pyrimidinring), 5,15 (d, 2H, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), 3,20 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,75 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2,55 (t, 2H, $-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1,80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,35 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,00 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

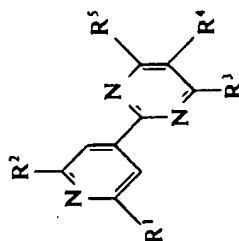
Beispiel 22

2-(4-(2-t-Butylpyridyl))-4-butoxy-6-methyl-pyrimidin



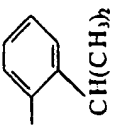
Zu einer auf 70°C vorgeheizten Mischung von 3,7 g (15 mmol) 2-(4-Pyridyl)-4-butoxy-6-methyl-pyrimidin, 0,3 g (1,5 mmol) AgNO_3 , 7,7 g (75 mmol) Pivalinsäure und 4,4 g (45 mmol) konz. H_2SO_4 in 45 ml H_2O wird tropfenweise eine Lösung von 3,4 g (15 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 9 ml H_2O gegeben. Nach dem Zutropfen hält man die Reaktionsmischung noch 2 h bei 70°C–90°C, gibt diese nach dem Abkühlen auf 100 ml Wasser und stellt sie mit 2 N NaOH auf pH 9 ein. Danach wird mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigte organische Phase mit gesättigter wäßriger Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Einengen wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Laufmittel: Heptan/Essigester = 1/1). Man erhält 2,6 g (58%) Produkt als farbloses Öl. DC: Heptan/Essigester = 1/1, R_f = 0,42. $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 8,70, 8,33, 8,06 (3dd, 3H, Pyridinring), 6,53 (s, 1H, Pyrimidinring), 4,50 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2,53 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,70 (m, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,46 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,00 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

Tabelle I



| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|-----|---|----------------|--|----------------|---|
| 1 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 2 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 3 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 4 | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅ |
| 5 | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 6 | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 7 | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 8 | —(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 9 | —(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅ |
| 10 | —(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 11 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 12 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —C≡CH |

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|-----|--|------------------------------------|--|----------------|--|
| 13 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 14 | —CH ₂ —O—CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —N ₂ O ₂ |
| 15 | —cycloC ₆ H ₁₁ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 16 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 17 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 18 | —cycloC ₆ H ₁₁ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅ |
| 19 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 20 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₃ |
| 21 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₃ |
| 22 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 23 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 24 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | Cl |
| 25 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —C≡CH |
| 26 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 27 | cycloC ₆ H ₁₁ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —C≡CH |
| 28 | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 29 | H | H | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —O—CH ₂ —C≡CH |
| 30 | H | H | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 31 | H | H | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —O—CH ₃ |
| 32 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —C≡CH |
| 33 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₃ |
| 34 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₃ |
| 35 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —O—CH ₃ |

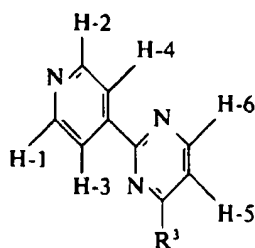
| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|-----|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------|--|
| 36 | —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 37 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 38 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₃ | H | —O—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 39 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 40 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 41 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —O—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 42 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 43 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 44 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH ₂ —O—  |
| 45 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —NH—CH ₂ —CH=CH ₂ |
| 46 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —O—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 47 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | Cl |
| 48 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 49 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 50 | —C(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 51 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 52 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 53 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 54 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 55 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 56 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 57 | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

| Nr. | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|-----|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------|---|
| 58 | —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 59 | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 60 | —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 61 | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 62 | —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 63 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH(CH ₃) ₂ |
| 64 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₃ |
| 65 | H | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —CH ₃ | —O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ |
| 66 | —CH(CH ₃) ₂ | —CH(CH ₃) ₂ | —CH ₃ | H | —CH ₃ |
| 67 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₃ | H | —CH ₃ |
| 68 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₃ | H | —CH ₃ |
| 69 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —OH |
| 70 | —C(CH ₃) ₃ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —CH(OH)—CH(OH)—CH ₂ —OH |
| 71 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —SO ₂ CH ₃ |
| 72 | —CH(CH ₃) ₂ | H | —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | H | —OCH ₂ —C≡CH |

DE 40 34 762 A1

Tabelle 2



| Nr. | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-5 | H-6 | Fp. [°C] |
|-----|---------|-----|---------|---------|--------|-----|----------|
| 1 | | | | | | | 103-108 |
| 2 | 8,75 m | | 8,27 m | | 6,25 s | - | |
| 3 | | | | | | | 126-128 |
| 4 | 8,63 dd | - | 8,09 m | | 6,25 s | - | |
| 5 | 8,65 dd | - | 8,10 m | | 6,50 s | - | |
| 6 | | | | | | | 79-81 |
| 7 | | | | | | | 69-71 |
| 8 | | | | | | | 83-85 |
| 9 | 8,65 dd | - | 8,05 dd | 8,32 dd | 6,29 s | - | |
| 10 | 8,65 dd | - | 8,02 dd | 8,29 dd | 6,15 s | - | |
| 11 | 8,62 dd | - | 8,02 dd | 8,10 dd | 6,15 s | - | |
| 12 | | | | | | | 47-49 |
| 13 | 8,65 dd | - | 8,09 dd | 8,15 dd | 6,50 s | - | |
| 14 | | | | | | | 81-83 |
| 15 | 8,65 dd | - | 8,05 dd | 8,09 dd | 6,50 s | - | |
| 16 | - | - | 7,91 s | | 6,51 s | - | |
| 17 | 8,65 dd | - | 8,06 dd | 8,31 dd | 6,50 s | - | |
| 18 | | | | | | | 78-80 |
| 19 | 8,66 dd | - | 8,06 dd | 8,15 dd | 6,50 s | - | |
| 20 | 8,65 dd | - | 8,09 dd | 8,15 dd | 6,50 s | - | |
| 21 | 8,65 dd | - | 8,10 dd | 8,19 dd | 6,54 s | - | |
| 22 | 8,70 dd | - | 8,06 dd | 8,33 dd | 6,53 s | - | |
| 23 | 8,65 dd | - | 8,05 dd | 8,13 dd | 6,51 s | - | |
| 24 | 8,75 m | | 8,25 m | | 7,20 s | - | |
| 25 | - | - | 7,95 s | | 6,60 s | - | |
| 26 | - | - | 7,95 s | | 6,50 s | - | |
| 27 | | | | | | | 58-60 |
| 28 | - | - | 7,94 s | | 6,50 s | - | |
| 29 | 8,75 m | | 8,28 m | | 6,50 s | - | |
| 30 | | | | | | | 61-63 |
| 31 | | | | | | | 132-134 |
| 32 | | | | | | | 76-78 |
| 33 | 8,72 dd | - | 8,10 dd | 8,37 dd | 6,55 s | - | |

DE 40 34 762 A1

| | Nr. | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-5 | H-6 | Fp. [°C] |
|----|-----|---------|-----|---------|---------|--------|-----|----------|
| 5 | 34 | — | — | 7,95 s | | 6,53 s | — | |
| | 35 | 8,70 dd | — | 8,09 dd | 8,35 dd | 6,42 s | — | |
| | 36 | 8,65 dd | — | 8,09 dd | 8,12 dd | 6,50 s | — | |
| 10 | 37 | 8,70 dd | — | 8,08 dd | 8,35 dd | 6,40 s | — | |
| | 38 | — | — | 7,90 s | | 6,47 s | — | |
| | 39 | — | — | 7,95 s | | 6,52 s | — | |
| 15 | 40 | 8,65 dd | — | 8,05 dd | 8,15 dd | 6,55 s | — | |
| | 41 | 8,69 dd | — | 8,05 dd | 8,31 dd | 6,50 s | — | |
| | 42 | 8,70 dd | — | 8,05 dd | 8,35 dd | 6,50 s | — | |
| 20 | 43 | 8,70 dd | — | 8,07 dd | 8,35 dd | 6,50 s | — | |
| | 44 | 8,65 dd | — | 8,03 dd | 8,30 dd | 6,20 s | — | |
| | 45 | 8,65 dd | — | 8,02 dd | 8,28 dd | 6,12 s | — | |
| 25 | 46 | 8,65 dd | — | 8,04 dd | 8,12 dd | 6,48 s | — | |
| | 47 | | | | | | | 86-88 |
| | 48 | 8,70 dd | — | 8,05 dd | 8,30 dd | — | — | |
| 30 | 49 | 8,68 dd | — | 8,07 dd | 8,33 dd | — | — | |
| | 50 | 8,68 dd | — | 8,05 dd | 8,30 dd | — | — | |
| | 51 | — | — | 7,90 s | | — | — | |
| 35 | 52 | 8,63 dd | — | 8,06 dd | 8,13 dd | — | — | |
| | 53 | — | — | 7,93 s | | — | — | |
| | 54 | 8,65 | — | 8,07 dd | 8,15 dd | — | — | |
| 40 | 55 | — | — | 7,90 s | | — | — | |
| | 56 | 8,65 dd | — | 8,05 dd | 8,13 dd | — | — | |
| | 57 | — | — | 7,90 s | | — | — | |
| 45 | 58 | 8,60 dd | — | 8,05 dd | 8,09 dd | — | — | |
| | 59 | — | — | 7,90 s | | — | — | |
| | 60 | 8,62 dd | — | 8,08 dd | 8,10 dd | — | — | |
| 50 | 61 | — | — | 7,90 s | | — | — | |
| | 62 | 8,60 dd | — | 8,04 dd | 8,08 dd | — | — | |
| | 63 | 8,70 m | | 8,20 m | | — | — | |
| 55 | 64 | 8,70 m | | 8,25 m | | — | — | |
| | 65 | 8,70 m | | 8,25 m | | — | — | |
| | 66 | — | — | 7,92 s | | 6,97 s | — | |
| 60 | 67 | 8,65 dd | — | 8,05 dd | 8,14 dd | 6,96 s | — | |
| | 68 | 8,70 dd | — | 8,06 dd | 8,32 dd | 6,97 s | — | |

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Etwa 5 Wochen alte Reispflanzen der Sorte "Ballila" wurden mit den unten angegebenen Konzentrationen der erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt. Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Piricularia oryzae* gleichmäßig inokuliert und 48 h in eine dunkel gehaltene Klimakammer mit einer Temperatur von 25° C und 100% rel. Luftfeuchte gestellt. Danach wurden die Reispflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 25° C und 80% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. Nach 5 Tagen erfolgte die Befallsauswertung. Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

| Verbindung gemäß
Beispiel | mit <i>Piricularia oryzae</i> befallene
Blattfläche in % bei mg
Wirkstoff/Liter Spritzbrühe
500 |
|--------------------------------------|--|
| 8 | 0 |
| 19 | 0 |
| 20 | 0 |
| 21 | 0 |
| 23 | 0 |
| unbehandelte,
infizierte Pflanzen | 100 |

5

10

15

Beispiel 2

Weizenpflanzen der Sorte "Jubilar" wurden im 2-Blatt-Stadium mit wäßrigen Suspensionen der in Tabelle 2 angegebenen Präparate tropfnaß behandelt. 20

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Pyknosporen-Suspension von *Leptosphaeria nodorum* inokuliert und mehrere Stunden bei 100% rel. Luftfeuchte in einer Klimakammer inkubiert. Bis zur Symptomausprägung wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei ca. 90% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. 25

Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu unbehandelten infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt und wird in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

| Verbindung gemäß
Beispiel Nr. | mit <i>Leptosphaeria nodorum</i>
befallene
Blattfläche in % bei mg
Wirkstoff/Liter Spritzbrühe | | |
|--------------------------------------|---|-----|-----|
| | 500 | 250 | 125 |
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 0 |
| 32 | 0 | 0 | 0 |
| 33 | 0 | 0 | 0 |
| 40 | 0 | 0 | 0 |
| 41 | 0 | 0 | 0 |
| 42 | 0 | 0 | 0 |
| 43 | 0 | 0 | 0 |
| 44 | 0 | 0 | 0 |
| 45 | 0 | 0 | 0 |
| 46 | 0 | 0 | 0 |
| unbehandelte,
infizierte Pflanzen | 100 | 100 | 100 |

30

35

40

45

50

55

Beispiel 3

Gerstenpflanzen der Sorte "Igri" wurden im 2-Blatt-Stadium mit einer wäßrigen Suspension der beanspruchten Verbindungen tropfnaß behandelt. 60

Nach Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Pyrenophora teres* inokuliert und für 16 h in einer Klimakammer bei 100% rel. Luftfeuchte inkubiert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei 25°C und 80% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert. 65

Ca. 1 Woche nach Inokulation wurde der Befall ausgewertet. Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche

che im Vergleich zur unbehandelten, infizierten Kontrolle bonitiert und ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

| Verbindung gemäß
Beispiel | mit <i>Pyrenophora teres</i> befallene
Blattfläche in % bei mg
Wirkstoff/Liter Spritzbrühe
500 |
|--------------------------------------|---|
| 17 | 0 |
| 19 | 0 |
| 20 | 0 |
| unbehandelte,
infizierte Pflanzen | 100 |

Beispiel 4

Weizenpflanzen der Sorte "Jubilar" wurden im 2-Blatt-Stadium mit wäßrigen Suspensionen der beanspruchten Verbindungen tropfnaß behandelt.

Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Pyknosporen-Suspension von *Puccinia recondita* inokuliert. Die Pflanzen wurden für ca. 16 Stunden tropfnaß in eine Klimakammer mit 20°C und ca. 100% rel. Luftfeuchte gestellt. Anschließend wurden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von 22–25°C und 50–70% rel. Luftfeuchte weiterkultiviert.

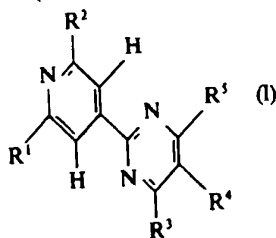
Nach einer Inkubationszeit von ca. 2 Wochen sporuliert der Pilz auf der gesamten Blattoberfläche der nicht behandelten Kontrollpflanzen, so daß eine Befallsauswertung der Versuchspflanzen vorgenommen werden kann. Der Befallsgrad wurde in % befallener Blattfläche im Vergleich zu unbehandelten, infizierten Kontrollpflanzen ausgedrückt und wird in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

| Verbindung gemäß
Beispiel | mit <i>Puccinia recondita</i> befallene
Blattfläche in % bei mg
Wirkstoff/Liter Spritzbrühe
500 |
|--------------------------------------|--|
| 20 | 0 |
| 21 | 0 |
| 33 | 0 |
| 40 | 0 |
| 42 | 0 |
| unbehandelte,
infizierte Pflanzen | 100 |

Patentansprüche

1. 2-(4-Pyridyl)-pyrimidin-Derivate der Formel I



worin
 R^1, R^2 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkylthio- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) alkyl, Phenyl- (C_1-C_4) alkyl, Phenyl, Phenoxy- (C_1-C_4) alkyl, Phenylmercapto- (C_1-C_4) alkyl, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, (C_1-C_4) Haloalkyl oder (C_1-C_4) Haloalkoxy substituiert sein können, Halogen, (C_1-C_4) Haloalkyl, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_1-C_4) Haloalkoxy,
 R^3, R^4 = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_6) Alkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl-

(C₁–C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Cycloalkylteil bis zu dreifach durch (C₁–C₄)Alkyl substituiert sein können, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₁₂)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₄)Alkylthio-(C₁–C₄)alkyl, Halogen, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkoxy oder Phenyl-(C₁–C₄)alkylthio, wobei die vier letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkyl oder (C₁–C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, Alkyl-(C₁–C₄)alkoxy, Alkenyl-(C₁–C₄)alkoxy, Alkyl-(C₁–C₄)alkylthio, Alkenyl-(C₁–C₄)alkylthio, (C₁–C₄)Alkylsulfonyl, Hydroxyalkyl, NR⁶R⁷, worin R⁶, R⁷ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₆)Alkenyl, (C₃–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy, (C₁–C₄)Haloalkyl, (C₁–C₄)Haloalkoxy substituiert sein können, oder beide Reste R⁶, R⁷ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten oder bis zu vierfach substituierten 5- bis 7gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen, R⁴ = Wasserstoff, Halogen, (C₁–C₄)Alkyl, (C₃–C₆)Alkenyl, (C₃–C₆)Alkyl, Phenyl-(C₁–C₃)Alkyl und Halo = ein- oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten,

sowie deren Säureadditionssalze.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, worin

R¹, R² = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₂)alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, Phenoxy-(C₁–C₂)alkyl, Halogen, (C₁–C₃)Haloalkyl, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, R³, R⁵ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl-(C₁–C₄)alkyl, (C₁–C₁₂)Alkoxy, (C₁–C₄)Alkylthio, (C₁–C₄)Alkoxy-(C₁–C₄)alkyl, Chlor, (C₂–C₆)Alkenyl, (C₂–C₆)Alkyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl, Phenyl-(C₁–C₃)alkoxy, Alkyl-(C₁–C₄)alkoxy, Alkenyl-(C₁–C₄)alkoxy, Alkyl-(C₁–C₄)alkylthio, Alkenyl-(C₁–C₄)alkylthio, (C₁–C₄)Alkylsulfonyl, Hydroxyalkyl, NR⁶R⁷, worin

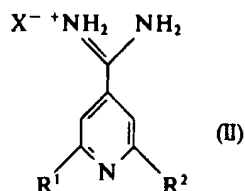
R⁶, R⁷ = unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁–C₆)Alkyl, (C₃–C₆)Alkenyl, (C₃–C₆)Alkyl, (C₃–C₇)Cycloalkyl, Formyl, Phenyl, Phenyl-(C₁–C₄)alkyl bedeuten, wobei die beiden letztgenannten Reste im Phenylteil bis zu dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, (C₁–C₄)Alkyl, (C₁–C₄)Alkoxy substituiert sein können, oder beide Reste

R⁶, R⁷ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- bis 7gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen mit ein oder zwei gleichen oder verschiedenen Heteroatomen und Halo = ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert bedeuten,

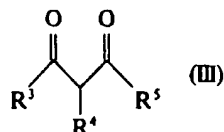
sowie deren Säureadditionssalze.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

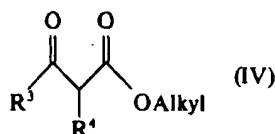
a) Verbindungen der Formel II



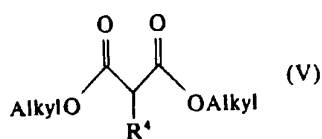
worin R¹ und R² die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, mit β-Diketonen der Formel III



worin R³, R⁴ und R⁵ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, oder mit β-Ketoestern der Formel IV



worin R³ und R⁴ die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, oder mit Malonestern der Formel V



worin R⁴ die unter Formel I angegebene Bedeutung hat, umsetzt und die erhaltenen Hydroxypyrimidine mit Halogenierungsreagenzien halogeniert und diese mit den entsprechenden Hydroxyverbindungen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen oder mit Grignardverbindungen umsetzt.

4. Fungizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 enthalten.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder die von ihnen befallenen Pflanzen, Flächen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 appliziert.